# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-181201

(43) Date of publication of application: 29.06.1992

(51)Int.Cl.

G02B 3/00

C03C 17/23

C03C 21/00

(21)Application number : 02-310213

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

16.11.1990

(72)Inventor: AKIYAMA ZENICHI

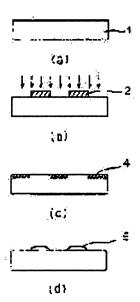
**MIYAGUCHI YOICHIRO** 

**KOMORI SATOSHI** 

# (54) MICROLENS

# (57)Abstract:

PURPOSE: To easily adjust a focal length by subjecting a substrate to a surface treatment, then sticking a gelatinous material essentially composed of a silicon alkoxide, metal alkoxide or the compd. analogous thereto to desired points and sintering the material. CONSTITUTION: After resist patterns 2 are formed on the glass substrate 1, the substrate 1 is subjected to surface reforming and thereafter, the patterns 2 are peeled. The surface reformed parts of the substrate 1 are made into the surface having super water repellency. The gelatinous material essentially composed of the silicon alkoxide, metal alkoxide or the compd. analogous thereto is then applied on the substrate and is calcined. The material is further solidified by calcination, by which



the microlenses 5 are obtd. The curvature of the lenses 5 is increased by applying further such gelatinous material and calcining the material. The microlenses having the arbitrary curvature are obtd. by repeating such operation.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-181201

®Int. Cl. ⁵	識別配号	庁内整理番号	<b>國公開</b>	平成 4 年(19	92)6月29日
G 02 B 3/00 C 03 C 17/23	Α	7036-2K 7003-4G			
21/00 G 02 B 3/00	B B	7003-4G 7036-2K			
		審査請求	未翻求	請求項の数 5	(全7頁)

会発明の名称 マイクロレンズ

②特 顧 平2-310213

❷出 願 平2(1990)11月16日

回発 明 者 秋 山 善善 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 回発 明 者 宮 ロ 鰡 ー 郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 回発 明 者 小 森 敏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 回出 顕 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

#### 明知日本

# 1. 発明の名称

マイクロレンズ

### 2. 特許請求の範囲

- (1) 遠明基板上の所望する箇所を表面改質した 後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、ま たはこれと類似の結合を有する化合物を主体とす るゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成 することを特徴とするマイクロレンズ。
- (2) 透明基板上の所望する箇所をエッチングした 後、ケイ索アルコキシド、金属アルコキシド、ま たはこれと類似の結合を有する化合物を主体とす るゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成 することを特徴とするマイクロレンズ。
- (3) 前記ゲル状材料に金属イオンを添加することを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロレンズ。
- (4) 前記ゲル状材料にイオン発色団材料を添加することを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロレンズ。

- (5) 前記ゲル状材料焼成後、マイクロレンズを染料または顔料で着色することを特徴とする請求項 1、2、3または4に記載のマイクロレンズ。
- 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、マイクロレンズに関し、より詳しく は、三次元分布屈折率平板マイクロレンズに関す る。

## [従来の技術]

世来のマイクロレンズの作成方法には、①第5図(a)~(e)に示すように、基板26にメタルマスク27を形成後(第5図(a))、 HC1等でNa, X. Ca等の脱イオン処理し、水洗乾燥後(第5図(b))、金属イオンを拡散し(第5図(c))、メタルマスク27を除去し(第5図(d))、加熱処理することによりマイクロレンズ30を作成する(第5図(e))イオン交換法、②光感能性ガラスの溶解と部分残留部をフォトリソグラフィーで形成する方法、②エッチングによってマイクロレンズをパターン形成する方法がある。

# [発明が解決しようとする課題]

ところが、前述の®のイオン交換法は、活性性ののイオン交換法とる活性をの熱アニールによる交換であるが、アニール温度とイオン交換であるが、アニール温度とがりが決定した。 1 を要性により拡散の程度と対なりによりではは、アニーをではないが、アニーのでは、アニーをではないが、アニーのでは、アニーをではないが、アニーをでは、アニーをでは、アークをでは、アークラックをは、アークラックをは、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、アークラックを表して、であるのでは、では、アークラックを表して、アニーのでは、アークラックを表して、アニークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アークラックを表して、アニーののでは、アニーのでは、アーのでは、アニーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、ア

②のフォトリソ法は、光感能性のガラスを使用 するため、材料が高価となり、また取扱いに制限 多い。

③のエッチング法は、エッチング工程プロセス と焼成工程で行われるが、焦点進度、レンズ寸法

る部分)にレジストをマスクとして残し、他をフッ素プラズマにより表面改質を行なった後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシドまたはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状を前配所望する箇所に付着させて焼成することができる。また、ゲル状材料をの数によりである。また、ゲル状ののギーを形成することができる。なができる。

また、ガラス基板にフォトリソグラフィー・エッチング工程により所望する箇所をエッチングした後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシドとはこれと類似の結合を有する他合物を主体とするゲル状材料を前配所望する箇所に付着させてイをができる。また、レンズを形成することができる。なができる。とができる。とができる。の無点距離を国際することができる。

等の制御性に問題が多い。

本発明は上記の点を解決しようとするもので、 その目的はサイズや焦点距離を容易に制御でき、 かつ簡易なプロセスで容易に作製できるマイクロ レンズを提供することにある。

# [課題を解決するための手段]

本発明は、透明基板上の所望する箇所を表面改 質した後、ケイ索アルコキシド、金属アルコキシ ド、またはこれと類似の結合を有する化合物を書さ 体とするゲル状材料を該所望する箇所に付着さ せ、焼成することを特徴とするマイクロレンズ、 または透明基板上の所望する箇所をエッチング し た後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、 およびこれと類似の結合を有する化合物を主体、 およびこれと類似の結合を有する化合物を主体、 が成することを特徴とするマイクロレンズに関す あっことを特徴とするマイクロレンズに関す る。

#### [作用]

本発明では、ガラス基板にフォトリソグラフィーにより所望する箇所(マイクロレンズを形成す

また、ゲル状材料に金属イオンを分散させることによりマイクロレンズの屈折率を容易に調整することができるが、屈折率は金属イオンの強類と 濃度により決定される。さらに屈折率と半球形状 により焦点深度を調整することができる。

さらに、ゲル状材料にイオン発色団材料を添加することによりマイクロレンズに着色させることができるので、カラーフィルタなしでカラーセンサが可能となり、また使用するイオン発色団材料の種類と量によりカラーを制御することができ

さらに、ゲル状材料焼成後、得られたマイクロレンズを染料、顔料により添加することでカラー化ができ、従って1層のみのコンパクトなカラーマイクロレンズができる。

#### [実施例]

次に第1の本発明を実施例に基づいて説明す

本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程 を第1図に示す。本実施例では、例えば、TEOS

### 特開平4-181201(3)

(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)を主成分とし、15モル% Csとエタノール希釈 H<sub>2</sub>O を加えて加水分解縮重合を行なう。Csは硫酸セシウム (CsNO<sub>2</sub>) をエチレングリコールに溶解させ規定量を与える。さらに表面張力を減少させるためにジメチルフォルムアミド (DMF) をくわえ、この時均一分散させるため超音波を利用しても良い。このガラス前駆体を80℃ 5時間以上熟成することによりゲル状材料を得る。

脱脂洗浄したガラス基板1(第1図(a))にフォトリソグラフィーによりマイクロレンズのレジストパターン2を形成する。ここでフォトレジストはノボラック系の東京応化社製OFPR 800を使用した。レジストによるパターン形成後、フッ素ラジカル3による基板の表面改質を行なった後(第1図(b))、レジストパターン2を剥離した(第1図(c))。これにより、基板の表面改質された部分の臨界表面張力は20dyn/cm以下になるので、超撥水性の表面4となる。次に前述のゲル状材料をディップ法、スピンナーまたはロールコータにより塗布し、仮焼きをする。塗布により表面改質を

オン半径の大きい材料を添加することにより得られる。例えば、Cs\* イオンを15モル%程度ゲル状材料に添加すると屈折率は 1.8~2.0 となる。

行ってない部分、すなわちレジストバターン2のあった部分のみにゲル状材料が軽集する。また、この時クラック等が生じないように室温から 220でまで48時間かけて焼く。この1次固化によりゲル溶媒が乾燥するので半球状のものが収縮し、さらに 300℃から 600での温度で1時間、焼成固化することによりマイクロレンズ5が得られる (第1図(d))。

またマイクロレンズ5の曲率を大きくするには、スピンナー、ロールコータまたはディップ法でさらにゲル状材料を塗布し焼成する。この操作を繰り返すことにより任意の曲率のマイクロレンズ5が得られる。

またこの状態ではシラノール基 (SiOH) は残っているので絶縁性等の問題があるときは、この上に保護膜 SiO  $_{\tt s}$ または SiON等を  $_{\tt O}$  .  $_{\tt D}$   $_{\tt D}$  和 程度形成することで解決される。

次に、マイクロレンズの屈折率を調整するに は、ゲル状材料調整時に第1表に示した各種イオ ンを添加するが、屈折率を大きくしたい場合、イ

第 1 図

イオン	イオン半径 (A)	電子分極率 cm <sup>3</sup> ×10 <sup>-14</sup>
Li* Na* K* Rb* Cs* T1*	0.69 0.95 1.33 1.48 1.69 1.49	0.03 0.41 1.33 1.98 3.34 5.20
Mg". Ca". Sr". Ba". Zn". Cd".	0.65 0.99 1.13 1.35 0.74 1.03	0.09 1.1 1.6 2.5 0.8 1.8 4.9
B'* Al** La**	0.20 0.50 1.15	0.003 0.052 1.04
Si <sup>4</sup> * Ti <sup>4</sup> * Ge <sup>4</sup> * Zr <sup>4</sup> * Sn <sup>4</sup> * Ce**	0.41 0.68 0.53 0.80 0.71	0.017 0.19 0.73 0.37 3.4 0.73
F- 0*-	1.36 1.40	1.04 3.88

また、マイクロレンズをカラー化するには、各種のイオン発色材料を選んでゲル状材料に添加することにより各色のマイクロレンズを得ることができる。イオン発色材料には、例えば、Cr\*(黄)、Co\*(青)、U\*\*(橙) 等がある。またCdSe(赤)等のような物質はガラス中でイオン結合が熱アニールにより再結合発色させることができるので化合物発色団も応用できる。但し、これらの発色団も屈折率に寄与するので注意が必要である。

また、各種のカラーマイクロレンズを同一基板上に形成する場合、第2図に示すように各種のカラーゲル状材料を用意しておき、レジスト形成後、表面改質して撥水性表面7とし、レジストパターンを除去した基板6(第2図(a))にカラーゲル状材料塗布、焼成してマイクロレンズ8を形成した(第2図(b))。次に、酸素プラズマ9により処理を行い、撥水性表面7を親水性表面10に変え(第2図(c))、レジストパターン11を形成後、フッ素ラジカル12による基板の表面改質を行なった(第2図(d))後、レジストパターン11を除去し、

を利用しても良い。このガラス前駆体を80℃で5時間以上熟成することによりゲル状材料を得る。

脱脂洗浄したガラス基板14 (第3図(a))をプラ ズマ15により基板14の表面改質を行なう(第3図 (b))。基板14とレジストの密着性を良好にするた めであり、この密着性はマイクロレンズの曲率に 相当しこの曲率を自由に操作することにより、マ イクロレンズの焦点距離を調整することができ る。例えば、フッ素ラジカルによる表面改質では 密着性が向上し、酸素プラズマによる表面改質で は密着性が低下する。また、プラズマによる表面 改質にほかにシランカップリング剤を使用しても 良い。次に、表面改質した基板16にフォトリソグ ラフィーによりレジストパターン17を形成する ( 第3図(c))。ここでフォトレジストはノポラック 系の東京応化社製OFPR 800を使用した。レジスト パターン17を形成後、エッチング工程によりエッ チングする。ここで使用するエッチング液として は、F\*イオンを含む水溶液、例えば、NR。F水溶液 (触媒として酢酸、リン酸を加える。) で室温か

別色のカラーゲル状材料を塗布、焼成してマイクロレンズ13を形成した(第2図(e))。以下、同様にして同一基板上に各色のマイクロレンズを形成することができる。

さらに、マイクロレンズをカラー化する方法として、第1図のゲル化材料の焼成により得られたマイクロレンズにフォトリソグラフィーにより所望するピット以外をマスクして、染料、顔料により染色することにより、同一基板に各色のマイクロレンズを得ることができる。

次に第2の本発明を実施例に基づいて説明する。

本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程を第3図に示す。本実施例では、例えば、TEOS (Si(OCaHa)a)を主成分とし、15モル%Csとエタノール希釈HaO を加えて加水分解縮重合を行なう。Csは硫酸セシウム(CaNOa) をエチレングリコールに溶解させ規定量を与える。さらに表面張力を減少させるためにジメチルフォルムアミド(DMF) を加え、この時均一分散させるため超音波

550℃の温度範囲で等方ウェットエッチングを行なう。その後、レジストパターン17を剥離する(第3図(d))。次に、前述のゲル状材料をディップ法、スピンナーまたはコールコータにより塗布し仮焼きをする。エッチング部分18以外の部分は表面角質されているので、エッチング部分18のみにゲル状材料が凝集する。またこの時、クラック等が生じないように窒温から 220℃まで48時間かけて焼く。この1次固化によりゲル溶媒が乾燥するので半球状のものが収縮し、さらに 300℃から600℃の温度で1時間、焼成固化することによりマイクロレンズ19が得られる(第3図(e))。

また、この状態ではシラノール基 (SiOH) は残っているので絶縁性等の問題があるときは、この上に保護膜 SiO $_{2}$ または SiON等を  $0.5\sim1~\mu$  軍 程度形成することで解決される。

次に、マイクロレンズの屈折率を調整するには、第1の本発明と同様にゲル状材料調整時に第 1 表に示した各種イオンを添加するが、屈折率を 大きくしたい場合、イオン半径の大きい材料を添 加することにより得られる。

また、マイクロレンズをカラー化するには、第 1の本発明と同様に、各種のイオン発色材料を退 んでゲル状材料に添加することにより各色のマイ クロレンズを得ることができる。

ンズの一実施例の作成工程図、第2図(a) ~(e) は第1の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第3図は(a) ~(e) は第2の本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第4図(a) ~(e) は第2の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第5図(a) ~(e) は従来のマイクロレンズの作成工程図である。

1 … 基板、2 … レジストパターン、3 … フッ素ラジカル、4 … 超樹水性表面、5 … マイクロレンズ、6 … 基板、7 … 樹水性表面、8 … マイクロレンズ、9 … 酸素プラズマ、10 … 親水性表面、11 … レジストパターン、12 … フッ素ラジカル、13 … マイクロレンズ、14 … 基板、15 … フッ素ラジカル、16 … 表面改質した基板、17 … レジストパターン、18 … エッチング部分、19 … マイクロレンズ、20 … 基板、21 … マイクロレンズ、22 … レジストパターン、23 … マイクロレンズ、24 … レジストパターン、25 … マイクロレンズ、26 … 基板、27 … メタルマスク、28 … 股イオン処理面、29 … イオン拡散

下、同様にして同一基板上に各色のマイクロレン ズを形成することができる。

さらに、マイクロレンズをカラー化する方法として、第1の本発明と同様に、第3図のゲル化材料の焼成により得られたマイクロレンズにフォトリソグラフィーにより所望するピット以外をマスクして、染料、顔料により染色することにより、同一基板に各色のマイクロレンズを得ることができる。

### [発明の効果]

以上の説明が明らかなように本発明によれば、 グル状材料を使用することにより、簡易なプロセ スで容易に作成できるマイクロレンズを提供する ことができる。またマイクロレンズのサイズや曲 率を自由に操作することができるので、マイクロ レンズの無点距離を容易に調整することができ、 さらにマイクロレンズの屈折率やカラーも自由に 調整することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)~(d) は第1の本発明のマイクロレ

部、30…マイクロレンズ。

出願人 株式会社 リコー

